

DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) *États désignés (régional) :* brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,

TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera publiée dès réception de ce rapport*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) *Abrégé :* Procédé de préparation d'une électrode électrochimique recouverte en partie ou en totalité par un film obtenu par épandage et séchage, sur l'électrode, d'une solution aqueuse comportant un liant soluble dans l'eau. Les électrodes ainsi obtenues ont un coût de revient réduit et possèdent une porosité en surface associée à des valeurs avantageuses de résistance.

ÉLECTRODE RECOUVERTE D'UN FILM OBTENU À PARTIR D'UNE SOLUTION
AQUEUSE COMPORTANT UN LIANT SOLUBLE DANS L'EAU, SON PROCÉDÉ DE
FABRICATION ET SES UTILISATIONS

5

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention est relative à un nouveau procédé de préparation d'électrodes
10 électrochimiques et aux électrodes ainsi obtenues. Le procédé permet la préparation d'électrodes
recouvertes en partie ou en totalité par un film obtenu par épandage et séchage, sur l'électrode,
d'une solution aqueuse comportant un liant soluble dans l'eau et un matériau actif.

Un deuxième aspect de l'invention concerne les procédés de préparation de systèmes
15 électrochimiques mettant en œuvre au moins une étape de préparation des électrodes selon
l'invention et les systèmes électrochimiques ainsi obtenus.

Un deuxième aspect de la présente invention est relatif à l'utilisation d'un polymère soluble dans
l'eau, comme liant dans une solution aqueuse pour la préparation d'un film pour le recouvrement
20 d'une partie ou de la totalité d'une électrode.

La présente invention met également à disposition un nouveau procédé de fabrication de batterie
Li-ion Graphite naturel/électrolyte/LiFePO₄, soit tout liquide, tout gel ou solide.

25 **ART ANTERIEUR**

Le brevet américain US-A-6.280.882 décrit une composition électrolytique aprotique positionnée
dans un séparateur et dans au moins une électrode composite contenant une poudre d'un matériau
actif. La composition électrolytique employée comprend une première matrice polymérique
30 constituée par un polymère et au moins une seconde matrice polymérique ainsi qu'au moins un
sel alcalin de même qu'un solvant aprotique polaire. Ce procédé présente les inconvénients liés à
l'utilisation des liants de type PVDF dilués dans des solvants classés comme toxiques par rapport
à l'environnement.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La Figure 1 représente de façon schématique un procédé selon un mode de réalisation de l'invention pour la préparation de batteries lithium ions par extrusion.

5

La Figure 2 représente en coupe elliptique des éléments d'une batterie lithium ion selon l'invention.

10

La Figure 3 représente une structure bi-cellules pour les cellules polymères.

15

La Figure 4 représente schématiquement une enveloppe métal plastique sans couche de protection de HF pour les batteries non polymère.

La Figure 5 représente la courbe charge-décharge d'une anode Graphite/Celgard (EC-

15 DMC-LiBF₄)Li préparé avec un liant soluble dans l'eau.

La Figure 6 représente la courbe de charge – décharge de la cathode LiFePO₄/Celgard (EC-PC-DMC-LiBF₄)Li préparé avec un liant soluble dans l'eau.

20

RÉSUMÉ DE L'INVENTION

L'invention est relative à un procédé de préparation d'une électrode recouverte au moins partiellement par un film obtenu par épandage et séchage, sur un support d'électrode, d'une 25 solution aqueuse comprenant au moins un matériau actif, au moins un liant soluble dans l'eau et au moins un épaississant soluble dans l'eau. Le procédé outre ses avantages économiques élimine le problème environnemental généré par l'utilisation de solvants organiques. Les électrodes ainsi obtenues sont performantes et sont avantageusement utilisables dans la fabrication de systèmes électrochimiques stables et à hautes performances.

30

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

Dans le cadre de la présente invention on entend par liant tout composé chimique dont la fonction est de relier les particules actives entre elles afin d'avoir un réseau chimique ou 5 électrochimique favorable à la conduction.

Dans le cadre de la présente invention on entend par épaisseur tout composé chimique ayant la capacité d'augmenter la viscosité et la mouillabilité de particules hydrophobes présentes dans les solutions concernées.

10

Un premier objet de la présente invention est constitué par un procédé de préparation d'une électrode recouverte au moins partiellement par un film obtenu par épandage et séchage, sur un support d'électrode, d'une solution aqueuse comprenant au moins un matériau actif c'est-à-dire chimiquement et/ou électrochimiquement actif, au moins un liant soluble dans l'eau et au moins 15 un épaisseur soluble dans l'eau.

L'épandage se fait avantageusement par les techniques traditionnelles décrites notamment dans Coating Technology Handbook by Satas Armek 1991, partie II, Coating and Processing Technics pages 103 à 321. Le séchage du film épandu sur l'électrode se fait avantageusement pendant une durée comprise entre 1 et 2 heures et à une température préférentiellement comprise 20 entre 80 et 130°Celsius.

Le matériau actif utilisé est avantageusement choisi dans le groupe constitué par:

- les oxydes métalliques;
- les céramiques;
- les carbones et les graphites naturels ou synthétiques;
- 25 - les métaux;
- les matériaux semi-conducteurs; et
- les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

Selon un autre mode avantageux de réalisation, l'oxyde métallique est choisi dans le groupe 30 constitué par LiMn_2O_4 , LiCoO_2 et LiNiO_2 . Les carbones quant à eux peuvent être choisis dans le groupe des carbones à haute surface, des graphites, des fibres de carbone et des cokes. Les métaux avantageusement retenus sont choisis dans le groupe constitué par Ag, Sn et Cu. Parmi les matériaux semi-conducteur le silicium donne des résultats particulièrement intéressants.

Le matériau chimiquement et/ou électrochimiquement actif utilisé est généralement sous la forme de poudre d'une taille moyenne de grains comprise entre 10 nanomètres et 10 millimètres et d'une dispersion granulométrique relativement faible correspondant avantageusement à un écart D₅₀-D₁₀=30 et à un écart D₉₀-D₅₀=30.

5

Selon un mode préférentiel, notamment pour la préparation d'électrodes pour des batteries de type automobile, la poudre retenue présente une dispersion granulométrique comprise entre 200 nanomètres et 25 micromètres.

10 Le liant et l'épaississant retenus sont généralement pour au moins 20 % solubles dans l'eau lorsqu'on les introduits, à température ambiante, à raison de 20 grammes dans 100 grammes d'eau. De préférence, ils sont solubles pour au moins 50 % et plus avantageusement encore pour au moins 90 %.

15 L'épaississant soluble dans l'eau peut être choisi dans le groupe constitué par les celluloses naturels, les celluloses modifiées physiquement et/ou chimiquement; les polysaccharides naturels, les polysaccharides modifiés chimiquement et/ou physiquement et qui présentent un poids moléculaire compris entre 27.000 et 250.000.

20 L'épaississant est avantageusement choisi dans le groupe constitué par les carboxyméthylcelluloses, les hydroxyméthylcelluloses et les méthyléthylhydroxycelluloses.

Selon un mode préférentiel, l'épaississant est choisi dans le groupe constitué par les carboxyméthylcelluloses, de type Cellogen[®] commercialisées par la Société Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co. au Japon notamment sous les appellations commerciales EP, 7A, WSC, BS-H et 3H.

Le liant soluble est avantageusement sélectionné dans le groupe constitué par les caoutchoucs naturels et/ou synthétique.

30 Le liant est de type non fluoré ou de type faiblement fluoré. En effet à titre d'exemple LiF n'étant pas soluble dans l'eau il ne peut être utilisé dans le contexte de l'invention

Parmi les caoutchoucs ceux de type synthétique et plus particulièrement ceux choisis dans le groupe constitué par les SBR, (Styrène Butadiène Rubber), les NBR (butadiene-acrylonitrile

rubber), les HNBR (NBR hydrogénés), les CHR (epichlorhydrines rubber) et les ACM (acrylate rubber) sont particulièrement avantageux.

5 Les caoutchoucs solubles utilisés, et notamment ceux de la famille du SBR se présentent de préférence sous forme d'une pâte.

On peut citer à titre d'exemple, le SBR commercialisé par la société NIPPON ZEON'S BINDER BATTERY GRADE sous l'appellation commerciale (BM-400B) ou équivalent et les épaississants de type Cellogen® connus sous les abréviations EP et/ou 3H.

10

Habituellement, le rapport épaississant/liant varie de 10 à 70 %, de préférence de 30 à 50 %.

La teneur en liant est avantageusement comprise entre 1 et 70 %, et celle en épaississant entre 1 et 10 %, dans la solution aqueuse.

15

Une solution aqueuse adéquatement utilisée pour l'épandage sur un support d'anode peut être formulée comme suit, les pourcentages étant formulés en poids:

- au moins 64 % de graphite; et
- au moins 3 % de liant soluble dans l'eau,
- 20 - de 0,1 à 2 % d'épaississant; et
- au plus 27 % d'eau.

Une solution aqueuse adaptée pour l'épandage sur un support de cathode peut être formulée comme suit, la solution aqueuse utilisée pour l'épandage contient en poids:

25

- au moins 64 % de LiFePO₄; et
- au moins 3 % d'un liant soluble dans l'eau ;
- de 0,1 à 2 % d'un épaississant; et
- au plus 27 % d'eau.

30

Lors de la mise en œuvre du procédé on assèche l'électrode en éliminant, de préférence, au moins 95 % de l'eau présente dans la solution utilisée pour réaliser l'étape d'épandage.

35

Diverses techniques connues de la personne de la technique considérée sont utilisables pour éliminer les traces de H₂O présentes à la surface de l'électrode, après le recouvrement de cette dernière par la solution aqueuse, sont éliminées par voie thermique en ligne du procédé EXT,

DBH et/ou DB ou par Infrarouge à une température avantageusement comprise entre 80 et 130° Celsius pour une durée comprise entre 1 et 12 heures.

On sèche avantageusement le film jusqu'à ce que la teneur en eau résiduelle soit inférieure à 5 2.000 ppm et de préférence inférieure à 50 ppm.

On applique avantageusement ce procédé aux électrodes de type non salé. C'est à dire aux électrodes de l'invention constituées d'un matériau actif, de carbone et d'un épaississant et/ou d'un liant.

10

Le procédé est habituellement réalisé à température et à pression ambiantes. Une atmosphère inerte peut être utilisée, ainsi qu'un vide partiel pendant l'étape de séchage. Du fait que l'on n'utilise pas de solvant organiques, le procédé par extrusion revêt une importance particulière. En effet les risques inhérents à l'emploi de solvant, notamment les risques d'explosion sont écartés et 15 l'on peut travailler, par exemple dans le cadre d'une réalisation par extrusion, dans des conditions plus énergétiques, notamment à une vitesse d'extrusion pouvant être jusqu'à 20 % supérieure.

Pour la fabrication d'électrodes négatives selon l'invention, le matériau électrochimiquement actif utilisé peut être choisi dans le groupe constitué par les poudres de type graphite, d'alliage de 20 Sn, de Si, de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, de WO_2 et des mélanges obtenus à partir d'au moins deux de ces poudres. À titre d'exemple, de telles poudres, on peut citer celles constituées de particules ayant un noyau de graphite ellipsoïdal enrobé par des particules de graphite d'une forme prismatique. L'enrobage du graphite ellipsoïdal par le graphite prismatique peut être obtenu par mécano-fusion et/ou par hybridisation.

25

Lorsque l'on souhaite préparer une électrode positive, le matériau électrochimiquement actif est préférentiellement choisi parmi les poudres de LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{-O}_4$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{-Mn}_{0.5}\text{O}_2$, LiFePO_4 enrobé de graphite et de carbone et les mélanges d'au moins deux de ces dernières.

30 On obtient ainsi par exemple des électrodes de type LiFePO_4 enrobé de graphite et/ou de carbone. L'enrobage du LiFePO_4 par le carbone et/ou par le graphite est habituellement assuré par mécano-fusion et/ou par hybridisation.

35 La surface spécifique du carbone présent dans l'enrobage peut largement varier, celle mesurée par BET, a été identifiée comme étant dans la plupart des cas supérieure ou égale à $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

Ce procédé permet également la préparation d'un séparateur électrochimique recouvert au moins partiellement, par un film de type polymère, de préférence de type SBR soluble dans l'eau.

5 Un tel procédé de préparation d'un séparateur électrochimique est conforme aux procédés de préparation d'électrodes précédemment définis, à la différence que la solution aqueuse polymérique utilisée ne contient pas de matériaux actifs ni de carbone ou que de très faibles quantités de ces derniers. En effet, le séparateur sert au transport ionique entre l'anode et la cathode, il n'est pas conducteur électroniquement.

10 10 Un deuxième objet de la présente invention est constituée par une électrode constituée d'un support recouvert au moins en partie d'un film contenant un matériau actif, l'électrode étant obtenue par mise en œuvre d'un des procédé selon le premier objet précédemment défini. Ces électrodes présentent la caractéristique selon laquelle le liant est, après séchage de la solution aqueuse utilisée pour former le film d'épandage, arraché au support.

15 15 Dans le cas d'une cathode le support d'électrode est avantageusement constitué au moins en partie par du stainless, de l'aluminium, de cuivre, de carbone, du métal-plastique ou par un mélange d'au moins deux de ces matériaux.

20 20 Pour une anode, le support d'électrode est avantageusement constitué au moins en partie par du cuivre, du métal-plastique, ou par un mélange de ces derniers.

Les électrodes de l'invention présentent avantageusement au moins une des propriétés suivantes:

25 25 - une stabilité au stockage de préférence supérieure à 1 an, en présence d'un taux d'humidité supérieur à 50 % et en présence de températures supérieures à 20° Celsius;

- une épaisseur lorsque le film est à base de graphite qui est de préférence comprise entre 10 et 100 μ m, plus préféablement encore comprise entre 20 et 45 μ m et selon le mode le plus avantageux le film a une épaisseur d'environ 45 μ m;

30 30 - une épaisseur lorsque le film est à base de fer et/ou de phosphate comprise entre 20 et 200 μ m, plus préférentiellement encore entre 20 et 110 μ m, le mode le plus avantageux est celui dans lequel le film a une épaisseur d'environ 90 μ m;

- des performances électrochimiques comparables à celles des électrodes correspondantes obtenues avec le même matériau actif mais en utilisant une solution d'un solvant organique;

- un film d'électrode caractérisé par le fait que des particules de caoutchouc sont directement attachées au support d'électrode; et
- une porosité du film qui recouvre une ou plusieurs des électrodes, mesurée selon la méthode de mesure des épaisseurs, qui est comprise entre 10 et 90 %, de préférence comprise entre 30 et 40 %.

5 Un troisième objet est constitué par un procédé de préparation d'un système électrochimique par assemblage de ses éléments constitutifs comportant au moins une anode, au moins une cathode et au moins un séparateur, dans lequel au moins une anode et/ou au moins une cathode a
10 été obtenue par un procédé selon le premier objet de l'invention ou telle que définie dans le second objet de l'invention.

15 Ce procédé est avantageusement utilisé pour la préparation d'une batterie dans laquelle le séparateur est poreux. Le séparateur est par exemple de type Polypropylène ou Polyéthylène ou de type mélange (PP, PE) et obtenu par extrusion et/ou de type gel.

Le séparateur est préférentiellement obtenu à partir de matériaux polymériques de type:

- polyester;
- poly(vinylidènefluoride), aussi appelés (PVDF), de formule chimique $(CH_2-CF_2)_n$, avec n variant de préférence entre 1.000 et 4.000, de préférence tels que n est voisin de 150, parmi ces polymères ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 10.000 et 1 million, plus préférentiellement encore ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 100.000 et 250.000 sont d'un intérêt particulier;
- les copolymères poly(vinylidène fluoro-co-hexafluoropropène), de formule $[(CH_2-CF_2)_x(CF_2-CF(CF_3))_{1-x}]_n$ aussi appelés (PVDF-HFP), avec n variant de 1.000 à 4.000, de préférence n varie de 2.000 à 3.000, plus préférentiellement encore avec n voisin de 150 et x varie de préférence entre 0,12 et 0,5, parmi ces polymères ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 10.000 et 1 million, plus préférentiellement encore ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 100.000 et 250.000 présentant un intérêt particulier.
- les poly(tetrafluoroéthylène), aussi appelés (PTFE), de formule chimique $(CF_2-CF_2)_n$, avec n variant de 5 à 20.000, de préférence avec n variant de 50 à 10.000, parmi ces polymères ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 500 et 5 millions, plus

préférentiellement encore ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 5.000 et 1.000.000, de préférence d'environ 200.000 sont d'un intérêt particulier.

5 - les poly(éthylène-co-propylène-co-5-méthylène-2-norbornène) ou les copolymères éthylène propylène-diène, aussi appelés EPDM, préférentiellement ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 10.000 et 250.000, de préférence compris entre 20.000 et 100.000;

10 - les poly(méthylmétacrylate) aussi appelés (PMMA), de formule $[(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)/(\text{CO}_2\text{CH}_3)]_n$, avec n variant de préférence entre 100 et 10.000, plus préférentiellement encore avec n variant de 500 à 5.000, parmi ces polymères ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 10.000 et 1 million, de préférence ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 50.000 et 500.000; présentent un intérêt particulier; et

- les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

15 La préparation de ce type de séparateur se fait avantageusement par mise en œuvre des techniques décrites dans Coating Technology Handbook by Satas Armek 1991, partie II, pages 103 à 321, Coating and Processing Techniques.

À titre d'exemple de séparateurs connus on peut citer ceux de type polyether copolymère PEO-PPO, ceux de type polyether à 3 branches comme défini par exemple dans le brevet US-A-6.190.804 ou ceux de type polymères à 4 branches comme défini dans le brevet US-A-6.280.882. 20 Le contenu de ces deux brevets et, en particulier respectivement les colonnes 1 et 2, est incorporé par référence à la présente demande.

25 Des résultats particulièrement intéressants on été obtenus par utilisation d'un séparateur obtenu à partir du polyether à 4 branches fabriqué par la société DKS Japon et commercialisé sous la marque ELEXCEL® ERM1.

30 Un quatrième objet de la présente invention est constitué par les systèmes électrochimiques susceptibles d'être obtenus par un procédé selon le troisième objet de la présente invention, ainsi que par ceux comprenant au moins une électrode obtenue par mise en œuvre d'un procédé selon le premier objet de la présente invention.

Dans de tels systèmes une des originalités réside dans le fait que la solution polymère a séché à la surface du support de l'électrode et qu'il en résulte, par exemple dans le cas de solutions aqueuses de SBR, un attachement du SBR à la surface du support d'électrode.

5 Dans de tels systèmes, le séparateur peut être de type électrolyte gel, solide ou liquide et il est avantageusement de type gel.

Selon un mode avantageux de réalisation, l'électrolyte comporte au moins un sel et au moins un solvant.

10

La concentration molaire en sel, dans l'électrolyte, est alors de préférence inférieure ou égale à 1 et la concentration molaire en solvant est quant à elle avantageusement supérieure ou égale à 1.

Le sel utilisé est de préférence un sel de la famille des imides, de type LiPF₆, LiBF₄, LiBOB, 15 LiTFSI ou LiFSI ou de type leurs mélanges tels que le mélange de LiBOB et de LiFSI.

Les solvants retenus possèdent, de préférence, un point d'ébullition élevé qui est supérieur à 100 °Celcius. On peut ainsi citer à titre de tels solvants ceux de type γ BL, TESA, ou TESA modifié, ou les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

20

Les solvants EC (Éthylène carbonate) et PC (Propylène carbonate) sont habituellement utilisés pour la formation du film de passivation dans le cas des anodes à base de carbone, et le solvant PC pour réaliser des applications à basse température.

25 Dans de tels systèmes, l'électrolyte pour la batterie tout gel est avantageusement obtenue à partir d'un précurseur composé de a) un polymère + b) un électrolyte liquide.

La teneur en a) peut varier de 1 à 99 %, de préférence cette teneur varie de 5 à 25 %; et la teneur en b) peut varier de 1 à 99 %, de préférence cette teneur varie de 75 à 95 % et les teneurs a et b vérifient alors la relation (a) + (b) = 100 %, les % étant exprimés en poids.

Selon un autre mode avantageux de réalisation, le thermo-initiateur est ajouté dans des quantités qui sont proportionnelles au poids total a) + b), soit de préférence à des teneurs comprises 100 et 5.000 ppms, plus préférentiellement encore à des teneurs comprises entre 500 et 1000 ppm.

35

La composition du polymère est préférentiellement faible soit d'environ 5 % d'un polyether à 4 branches, de préférence de type ELECEL® et d'environ 95 % de l'électrolyte de composition (1.5 LiTFSI + EC + PC + TESA + γ BL (1 : 1 : 1 : 2)).

5 La concentration en sel de lithium est quant à elle avantageusement supérieure ou égale à 1 M (1 molaire) pour les gels et la concentration en sel de lithium est inférieure ou égale à 1 M (1 molaire) dans l'électrolyte liquide.

10 Parmi ces systèmes électrochimiques, on mentionne avantageusement ceux comportant au moins une anode, au moins une cathode et au moins un séparateur et dans lesquels au moins deux, et de préférence au moins trois des éléments constitutifs du système ont été préparés par mise en œuvre de l'un quelconque des procédés selon le premier objet de l'invention.

15 De même les systèmes électrochimiques dans lesquels les éléments constitutifs ont été préparés substantiellement, sans utilisation de solvants organiques, sont particulièrement intéressants et ceux obtenus sans aucun solvant organique préférés.

20 Un cinquième objet de la présente invention est relatif à l'utilisation d'un polymère soluble dans l'eau, de préférence d'un polymère de type Styrene Butadiène Rubber, plus préférentiellement encore un SBR commercialisé par la société NIPPON ZEON'S BINDER BATTERY GRADE (BM-400B) comme liant dans une solution aqueuse pour la préparation d'un film pour le recouvrement d'une partie ou de la totalité d'un support d'électrode.

25 Cette utilisation présente l'avantage de pouvoir être mise en œuvre, sans aucune formation de HF, du fait notamment de l'utilisation d'un sel d'imide en lieu et place de LiPF₆ qui se trouve dans les batteries commerciales.

30 La préparation du film se fait alors par réticulation de la solution polymérique recouvrant l'électrode par exemple par radiation thermique après que l'électrode ait été placée dans la batterie et la batterie scellée.

La solution polymérique est habituellement sélectionnée de façon à ce que la température de polymérisation se situe entre 40 et 80°Celsius et de façon à ce que la réticulation de la solution polymérique soit réalisée par Infra Rouge.

Le temps de réticulation du polymère se situe avantageusement entre 5 minutes et 2 heures.

À titre d'exemple, la polymérisation est réalisée à environ 80°Celsius et pendant environ 10 minutes.

5

L'utilisation selon l'invention est particulièrement adaptée pour la fabrication de batteries de type flexible tel que celles de type métal plastique multicouches.

10 Cette utilisation permet de réduire les coûts de fabrication notamment du fait qu'il n'y a plus de nécessité d'avoir une couche de protection contre HF et du fait que les coûts relatifs aux solvants organiques sont éliminés.

15 Une autre application particulièrement intéressante réside dans la préparation de super condensateurs de préférence dans la préparation des supercondensateurs de type hybride ainsi que dans la préparation de cathode à partir d'un support de type aluminium de préférence de type métal étiré EXMET®.

20 Une autre variante intéressante réside dans l'utilisation dans la préparation d'anodes dans lesquels le support de l'anode est de type cuivre, de préférence EXMET, lorsque le voltage moyen est inférieur ou égal à 1,6 Volts et le support de la cathode est en aluminium lorsque le voltage moyen est supérieur à 1,6 Volts.

DESCRIPTION DE MODES PRÉFÉRENTIELS DE RÉALISATION DE L'INVENTION

25

De façon générale, lors de la mise en œuvre des procédés selon l'invention, les techniques dites à haute vitesse tel que l'extrusion ou l'épandage vertical sur EXMET peuvent être utilisées, cependant l'extrusion est le procédé recommandé.

30 Le liant sans fluor est dissout dans l'eau ce qui facilite le procédé d'extrusion et augmente la vitesse des procédés.

35 La présence du graphite dans l'anode et dans la cathode joue le rôle de lubrifiant et permet, notamment, lors de la mise en œuvre de l'extrusion, d'homogénéiser l'épaisseur de l'électrode et de diminuer sa résistance en contrôlant la porosité.

Le solvant utilisé, que ce soit dans le cas de l'anode ou dans celui de la cathode est l'eau, ce qui rend le procédé sécuritaire, respectueux de l'environnemental et peu coûteux. L'utilisation d'un sel de type Imide (sans formation de HF) assure la bonne conductivité de l'électrolyte et 5 augmente la sécurité de la batterie.

Le nouveau procédé selon l'invention est applicable notamment à la production de batteries Li-ion peu coûteuses et sécuritaires. De telles batteries comportent au moins les 4 parties suivantes: une anode; une cathode; un séparateur; un électrolyte

10

EXEMPLES

Les exemples suivants sont donnés à titre purement illustratif et ne sauraient être interprétés comme constituant une quelconque limitation de l'invention.

15 **1. Utilisation du procédé pour la préparation d'une anode**

L'anode est formée de particules sphériques de graphite ayant une taille moyenne de 20 μm , enrobées avec 1 % de particules d'un graphite prismatique d'une taille de 4 μm , le mélange est assuré par Mécano-fusion ou par Hybridisation. Ainsi 95 % de graphite est mélangé à 5 % d'un 20 SBR tel que le (NIPPON ZEON'S BINDER BATTERY GRADE (BM-400B)) qui sert comme liant, ce dernier étant mis en solution dans l'eau.

Une concentration optimum est choisie pour l'extrusion ou l'épandage sur le cuivre (de préférence sur du métal étiré dit EXMET).

25

Le graphite sphérique est choisi à cause de la rapidité de la diffusion du lithium à sa surface et de sa capacité réversible de l'ordre de 370 mAh/g. Le carbone prismatique est quant à lui choisi comme pont de conductivité entre les particules sphériques, ce qui diminue la résistance de l'électrode, l'autre rôle du graphite prismatique (rélié à la présence de surfaces basales) est 30 d'assurer la lubrification de l'électrode, en particulier lors de l'extrusion ou de l'épandage, ce qui a pour effet d'homogénéiser l'épaisseur et la porosité de l'électrode. Le séchage « onLine » par infrarouge simplifié la machinerie et le procédé.

Le chauffage sert aussi à éliminer les traces d'eau (H_2O). Le fait que l'électrode ne soit pas salée (pas de sel) permet d'améliorer les performances électrochimiques de la batterie pour sans qu'il y ait formation de HF).

5 L'autre avantage associé à cette électrode est l'emploi d'un liant non fluoré, ce qui permet d'éliminer toute réaction avec l'électrolyte ou toute réaction parasite avec formation de HF. Ceci influence le choix du matériau multicouches, du métal plastique qui sert comme boîtier de la batterie et permet d'éviter l'emploi d'une couche protectrice contre HF, ceci limite d'autant les coûts de fabrication.

10

Dans ce procédé, le solvant de départ est l'eau, ceci est bénéfique pour l'environnement et ne demande aucune installation spéciale (comme une chambre anhydre pour la récupération du solvant avec des précautions spéciales).

15 **2. Utilisation du procédé pour la préparation de la cathode**

La cathode est constituée de préférence de $LiFePO_4$ (origine Phostech Inc.). $LiFePO_4$ est enrobé par 3 % de Noir de Ketjen et par 3 % de graphite naturel ou artificiel. Le procédé d'enrobage est assuré par mécano-fusion ou par hybridisation.

20

Le noir de Ketjen sert à constituer le réseau de conductivité électronique dans l'électrode. Le graphite joue un double rôle, il assure d'abord un pont de jonction entre le $LiFePO_4$ et le noir Ketjen, ce qui amène une basse résistance de l'électrode. Le graphite assure également un rôle de lubrifiant ce qui facilite l'épandage, en particulier par extrusion, en donnant une bonne uniformité et une porosité contrôlée de l'électrode.

25 Le composé $LiFePO_4$ /carbone (noir de Ketjen)/graphite est mélangé avec 5 % de liant SBR; de (NIPPON ZEON'S BINDER BATTERY GRADE(BM-400B)) mis en solution dissous dans l'eau.

30

30 L'épandage du composite est assuré par extrusion ou par Doctor Blade (horizontal ou vertical), de préférence par Extrusion, le séchage est assuré comme dans le cas de la préparation de l'anode décrite dans la partie 1, qui met en œuvre de l'Infrarouge.

Le procédé mis en œuvre pour la préparation de la cathode est similaire à celui utilisé pour la préparation de l'anode.

Il nécessite l'utilisation :

- de H₂O comme solvant;
- 5 - d'un graphite lubrifiant et conducteur;
- d'Infra-Rouge comme moyen de séchage; et
- d'un liant sans fluor de type SBR; (NIPPON ZEON'S BINDER BATTERY GRADE(BM-400B)).

10 Il permet d'éviter l'utilisation:

- d'un sel;
- d'une chambre anhydre; et
- de précautions spéciales.

15 Le LiFePO₄ est complètement chargé à 3,8 Volts, sans pour autant décomposer le SBR de (NIPPON ZEON'S BINDER BATTERY GRADE(BM-400B)). L'utilisation du sel de type Imide n'affecte pas la corrosion des collecteurs d'aluminium, de préférence de type EXMET ce qui est avantageux pour la densité d'énergie de la batterie.

3. Procédé de préparation d'un séparateur

20

a. Séparateur pour Liquide et Gel Électrolyte

Le séparateur est de préférence de type PP (Poly Propylène) ou PE (Poly Ethylène) ou leur mélange. Il est obtenu de préférence par extrusion. La porosité de ce séparateur est d'environ de 30 à 50 %, ce qui donne plus de place pour l'électrolyte en particulier pour le gel. Cette 25 membrane est appelée « Free Solvent » (Solvant Libre). Le séparateur est réticulé par chauffage thermique UV, E-Beam, ou IR (thermique). La réticulation est réalisée de préférence par IR sur une ligne de protection.

b. Séparateur Polymère

30

L'utilisation de ce séparateur dans la batterie limite encore plus l'utilisation de PP ou de PE. L'avantage de polymère comme séparateur est d'ordre sécuritaire, puisqu'il forme un gel physique et chimique avec l'électrolyte.

Le séparateur est formé de préférence d'un polyether de type co-polymère PEO-PPO (Poly Ethylène-Oxyde-Poly-Propylène Oxyde) de type 3 branches ou 4 branches, de préférence d'un polyether 4 branches (commercialisé par DKS sous l'appellation Elexel® 217). Ces polyethers sont pratiquement liquides à température ambiante. Leur utilisation dans le cadre du procédé d'extrusion ne demande aucun ajout de solvant, ce qui élimine le problème de nuisance à l'environnement.

La réticulation de ce type de polymère est effectuée thermiquement par E-Beam- IR ou UV.

4. Montage d'une batterie Li-ion (Figs 1-4)

10

a. Tout liquide

15

Les 3 films anode/séparateur : PP ou PE/ Cathode sont enroulés ensemble selon la capacité désirée (en mAh ou Ah); lors de l'enroulement, une pression de 10 PSI est appliquée. Les Tabs (connecteur de courant) de type Al et Nickel sont soudés par ultrason (ATM207), respectivement sur le collecteur Al de la cathode et le cuivre de l'anode.

L'enroulement des 3 films est introduit dans une pochette en métal plastique, sans le protecteur de HF.

20

L'injection de l'électrolyte liquide est réalisée après un vide complet de la pochette métal plastique. L'électrolyte liquide est un mélange de sels et de solvants, le sel est de type Imide comme le LiTFSI et/ou le LiFSI, le solvant ou le mélange de solvant utilisé possède préféablement un haut point d'ébullition. À titre d'exemple de solvants utilisables dans ce contexte, on mentionne les mélanges:

25

EC + γ BL

EC + TESA (ou TESA modifié)

ou

PC + EC + γ BL

PC + EC + TESA (ou TESA modifié)

30

PC + EC + γ BL + TESA (ou TESA modifié)

La concentration du sel dans le cas des liquides est ≤ 1 M (1 molaire). Une fois que la batterie est scellée, la formation électrochimique de la batterie est réalisée par l'application

de faibles courants pour obtenir un film de passivation uniforme sur la surface de l'anode (graphite/ellipsoïde).

b. Gel avec séparateur PP ou PE

5 Le procédé de la partie 4b est essentiellement le même que celui décrit dans la partie 4a.

Le précurseur de l'électrolyte gel est composé de 5 % polymère (Excel) + 95 % (1.5 M LiTFSI) + EC + PC + γ BL 1:1:3 + 1000 PPM d'un thermo-initiateur qui est de préférence le Perkadox 16. Cette combinaison ne limite pas le choix de l'électrolyte.

10

L'électrolyte est injectée après un vide total de la pochette de la batterie, incluant les 3 films (Anode/séparateur PP/cathode).

15 Une fois la batterie scellée, le gel est obtenu par traitement thermique à 80 °Celsius, pendant 10 minutes, de préférence par IR pendant 10 minutes. Une mesure d'impédance, in-situ, suit l'évolution de la résistance de l'électrolyte. Après mise en œuvre de la polymérisation, la batterie est formée électrochimiquement, comme l'équivalent de la partie 4b. La concentration du gel est alors constante dans le séparateur, dans l'anode et dans la cathode.

20 **c. Gel avec séparateur polyether**

25 Les 3 films Anode/polyether/cathode sont enroulés ensemble et introduits dans une pochette de type Métal plastic. Le précurseur du gel est de même nature que le précurseur déjà décrit dans la partie 4b). Le précurseur du gel est introduit dans la pochette Métal plastique après un vide complet. La polymérisation est obtenue à 80°Celsius pendant 10 minutes ou de préférence avec IR (infra-rouge) une fois que la batterie est scellée. Une formation comme dans le cas de 4b est appliquée à la batterie. La concentration du gel dans le séparateur et les électrodes est différente.

5. Autres technologies

30 La mise en œuvre de ce nouveau procédé n'est pas limitée à l'utilisation du graphite comme matériau actif de l'anode ou de LiFePO₄ comme matériau actif de la cathode.

À titre d'exemple, on peut citer quelques anodes de type Si, Li₄Ti₅O₁₂ ou d'alliages à base de Sn ou autres pour la cathode LiCoO₂ ou Li Mn_{0.5} Ni_{0.5} O₂, Li Ni_xCo_yAl_z ou autres.

Le gel peut être également de type PVDF ou constitué par un mélange de Polyether + PVPF ou Polyether + PMMA ou autre.

Le procédé s'adapte facilement au super condensateur hybride de type:

- 5 a) $\text{Li}_4 \text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Electrolyte/carbone;
- 5b) WO_3 /Electrolyte/carbone;
- 5c) Graphite /Electrolyte/carbone; et
- 5d) Si/Electrolyte/carbone ou autre combinaison.

Exemple 1:

10

La fabrication de l'anode est réalisée en utilisant un graphite sphérique dont les particules ont une taille moyenne de $20 \mu\text{m}$. Ces particules ont été obtenues par Mécano-fusion (Hosokawa, Japon). 95 % de graphite est mélangé avec 8 % de STYRENE BUTADIENE RUBBER (STYRENE BUTADIENE RUBBER (SBR)) dissous dans l'eau. Ce mélange est appliqué sur un collecteur de cuivre par la méthode Doctor Blade[®]. L'électrode ainsi obtenue est séchée sous vide à 120°Celsius pendant 24 heures. Cette électrode est montée face à un lithium métallique et elle est séparée par le film de type Celgard (EC-DMC-LiBF₄). Ainsi, une pile électrochimique de 4cm^2 de surface est obtenue.

20 La batterie est cyclée entre 0.0 et 2.5 Volts à un régime de C/12. La Figure 5 montre le résultat du deux premiers cycles de la pile avec efficacité coulombique de 82.0% et 96.1% respectivement au premier et au second cycle.

Exemple 2:

25

La cathode préparée contient des particules de LiFePO₄ (Phostech Inc.) enrobées par 3 % de Noir de Ketjen. Le procédé d'enrobage est assuré par Mécano-fusion (Hosokawa, Japon).

30 Le composé LiFePO₄/carbone (noir de Ketjen) est mélangé avec 5 % STYRENE BUTADIENE RUBBER (STYRENE BUTADIENE RUBBER (SBR)) dissous dans l'eau. Ce mélange est appliqué sur un collecteur d'aluminium par la méthode Doctor BladeTM. L'électrode ainsi obtenue est séchée sous vide à 120°Celsius pendant 24 heures. L'électrode ainsi obtenue est séchée sous vide à 120°C pendant 24 heures. Cette électrode est montée face à un lithium métallique et séparée

par un film de type Celgard (EC-PC-DMC- LiBF₄). Ainsi, une pile électrochimique de 4 cm² de surface est obtenue.

La batterie est cyclée entre 2,5 et 4,0Volts à un régime de C/24. La Figure 6 montre le résultat électrochimique du deux premiers cycles de la pile avec une efficacité coulombique de 90,0% et 5 99,7% respectivement au premier et au second cycle.

Bien que la présente invention ait été décrite à l'aide de mises en œuvre spécifiques, il est entendu que plusieurs variations et modifications peuvent se greffer aux dites mises en œuvre, et la présente invention vise à couvrir de telles modifications, usages ou adaptations de la présente invention 10 suivant en général, les principes de l'invention et incluant toute variation de la présente description qui deviendra connue ou conventionnelle dans le champ d'activité dans lequel se retrouve la présente invention, et qui peut s'appliquer aux éléments essentiels mentionnés ci-haut, en accord avec la portée des revendications suivantes.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une électrode recouverte au moins partiellement par un film obtenu par épandage et séchage, sur un support d'électrode, d'une solution aqueuse comprenant au moins un matériau actif, au moins un liant soluble dans l'eau et au moins un épaississant soluble dans l'eau.
5
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le matériau actif est choisi dans le groupe constitué par :
10
 - les oxydes métalliques;
 - les céramiques;
 - les carbones, les graphites naturels et les graphites synthétiques;
 - les métaux;
 - les matériaux semi-conducteurs; et
15
 - les mélanges d'au moins deux de ces derniers.
3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel:
 - l'oxyde métallique est choisi dans le groupe constitué par LiMn_2O_4 , LiCoO_2 et LiNiO_2 ;
 - les carbones sont choisis dans le groupe des carbones à haute surface, des graphites, des fibres carbone et des cokes;
 - les métaux sont choisis dans le groupe constitué par Ag, Sn, et Cu; et
 - le matériau semi-conducteur est Si.
20
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le matériau chimiquement et/ou électrochimiquement actif est sous forme de poudre d'une taille moyenne de grains comprise entre 10 nanomètres et 50 micromètres.
25
5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel la poudre à une dispersion granulométrique comprise entre 200 nanomètres et 25 micromètres.
30
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le liant et/ou l'épaississant sont pour au moins 20 % soluble dans l'eau à raison de 20 grammes dans 100 grammes d'eau, à température ambiante.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le liant et/ou l'épaississant sont solubles pour au moins 50 %.
8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel le liant et/ou l'épaississant sont solubles pour au moins 90 %.
9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel l'épaississant soluble dans l'eau est choisi dans le groupe constitué par les celluloses naturels, les celluloses modifiées, les polysaccharides naturels et les polysaccharides modifiés.
10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel l'épaississant soluble présente un poids moléculaire compris entre 27.000 et 250.000.
11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, dans lequel l'épaississant est choisi dans le groupe constitué par les carboxymethylcelluloses, les hydroxymethylcelluloses et les methylethylhydroxycelluloses.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel l'épaississant est choisi dans le groupe constitué par les carboxyméthylcelluloses de type Cellogen®.
13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel l'épaississant est choisi dans le groupe des carboxyméthylcelluloses EP, 7A, WSC, BS-H et 3H, commercialisées par la société Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co. au Japon.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel le liant est un caoutchouc naturel ou synthétique.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel le liant est de type non fluoré ou de type faiblement fluoré.
16. Procédé selon la revendication 14 ou 15, dans lequel le caoutchouc est choisi dans le groupe constitué par les SBR, les NBR, les HNBR, les CHR et les ACM.
17. Procédé selon la revendication 15 ou 16, dans lequel le caoutchouc est un SBR caractérisé sous forme d'une pâte à température ambiante.

18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel le STYRENE BUTADIENE RUBBER (SBR) sélectionné est celui commercialisé par la société NIPPON ZEON'S BINDER BATTERY GRADE (BM-400B) ou équivalent.

5

19. Procédé selon l'une quelconque des revendication 13 à 18, dans lequel l'épaississant est du EP et/ou du 3H.

10

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, dans lequel l'électrode est une anode et la solution aqueuse utilisée pour l'épandage contient en poids:

- au moins 64 % de graphite; et
- au moins 3 % de liant soluble dans l'eau,
- de 0,1 à 2 % d'épaississant; et
- au plus 27 % d'eau.

15

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, dans lequel l'électrode est une cathode et la solution aqueuse utilisée pour l'épandage contient en poids:

- au moins 64 % de LiFePO₄; et
- au moins 3 % d'un liant soluble dans l'eau ;
- de 0,1 à 2 % d'un épaississant; et
- au plus 27 % d'eau.

20

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, dans lequel au moins 95 % de l'eau présente dans la solution d'épandage est évaporée après épandage.

25

23. Procédé selon la revendication 22, dans lequel les traces de H₂O présentes en surface de l'électrode, après son recouvrement par la solution aqueuse, sont éliminées par voie thermique en ligne du procédé EXT, DBH et/ou DB ou par Infrarouge, de préférence à une température comprise entre 80 et 130° Celsius pour une durée comprise entre 1 et 12 heures.

30

24. Procédé selon la revendication 10, dans lequel l'électrode est de type non salé.

35

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, réalisé à l'air ambiant et en utilisant la méthode d'extrusion, du Docteur Blade et/ou électrostatique.

26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 et 22 à 25, dans lequel l'électrode est négative et le matériau électrochimiquement actif utilisé est choisi dans le groupe constitué par les poudres de type graphite, d'alliage de Sn, de Si, de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, de WO_2 et des mélanges d'au moins deux de ces composants.

5

27. Procédé selon la revendication 26, dans lequel la poudre de graphite est constituée par des particules de forme ellipsoïdal enrobées par des particules de graphite de forme prismatique.

10

28. Procédé selon la revendication 20, dans lequel l'enrobage du graphite ellipsoïdal par le graphite prismatique est obtenu par mécano-fusion et/ou par hybridisation.

15

29. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, 21 et 22, dans lequel l'électrode est positive et le matériau électrochimiquement actif et sélectionné parmi les poudres de LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, LiFePO_4 enrobé de graphite et de carbone et les mélanges d'au moins deux de ces dernières.

20

30. Procédé selon la revendication 29, dans lequel l'électrode est préparée à partir de particules de LiFePO_4 enrobées de particules de graphite et/ou de carbone.

25

31. Procédé selon la revendication 30, dans lequel la surface spécifique du carbone présent dans l'enrobage, mesurée par BET, est $\geq 50 \text{ m}^2/\text{g}$.

32. Procédé selon la revendication 30 ou 31, dans lequel l'enrobage du LiFePO_4 par le carbone et/ou le graphite est assuré par mécano-fusion ou par hybridisation.

30

33. Electrode constituée d'un support recouvert au moins en partie d'un film contenant un matériau actif, ladite électrode étant obtenue par mise en œuvre d'un des procédés selon l'une quelconque des revendications 1 à 25.

34. Électrode selon la revendication 33 qui est une cathode dont le support d'électrode est constitué au moins en partie par du stainless, de l'aluminium, du cuivre, du carbone, du métal-plastique ou par un mélange d'au moins deux de ces matériaux.

35

35. Électrode selon la revendication 33 qui est une anode dont le support d'électrode est constitué au moins en partie par du cuivre, du métal-plastique, ou par un mélange de ces derniers.

5 36. Électrode selon l'une quelconque des revendications 33 à 35, présentant au moins une des propriétés suivantes:

- une stabilité au stockage, de préférence supérieure à 1 an, en présence d'un taux d'humidité supérieur à 50 % et en présence de températures supérieures à 20° Celsius;
- une épaisseur de film lorsque ce dernier est à base de graphite qui est comprise entre 10 et 100 μ m, plus préféablement encore comprise entre 20 et 45 μ m et selon le mode le plus avantageux le film a une épaisseur d'environ 45 μ m;
- une épaisseur de film lorsque ce dernier est à base de fer et/ou de phosphate qui est comprise entre 20 et 200 μ m, plus préférentiellement encore entre 20 et 110 μ m, le mode le plus avantageux étant celui dans lequel le film a une épaisseur d'environ 90 μ m;
- des performances électrochimiques comparables à celles des électrodes correspondantes obtenues avec le même matériau actif mais en utilisant une solution d'un solvant organique; et
- un film d'électrode caractérisé par le fait que des particules de caoutchouc sont directement attachées au support de l'électrode.

20 37. Électrode selon la revendication 36, dans lequel la porosité du film qui recouvre une ou plusieurs des électrodes, mesurée selon la méthode de mesure des épaisseurs, est comprise entre 10 et 90 %.

25 38. Électrode selon la revendication 37, dans lequel la porosité est comprise entre 30 et 40 %.

30 39. Procédé de préparation d'un système électrochimique à partir de ses éléments constitutifs comportant au moins une anode, au moins une cathode et au moins un séparateur, dans lequel au moins une anode et/ou au moins une cathode a été obtenue par un procédé décrit dans l'une quelconque des revendications 1 à 32 ou telle que définie dans l'une quelconque des revendications 33 à 38.

40. Procédé selon la revendication 39 pour la préparation d'une batterie dans laquelle le séparateur est poreux.

41. Procédé de préparation d'une batterie électrochimique selon la revendication 40, dans laquelle le séparateur est de préférence de type PP ou PE ou de type mélange (PP, PE).

5 42. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 41, dans lequel le séparateur est de préférence obtenu par extrusion.

43. Procédé selon la revendication 39, dans lequel le séparateur est de type gel.

10 44. Procédé selon la revendication 41, dans lequel le séparateur est obtenu à partir de matériaux polymériques de type:

- polyester,
- les poly(vinylydiènefluoride) de formule chimique $(CH_2-CF_2)_n$, avec n variant de préférence entre 1.000 et 4.000, de préférence tels que n est voisin de 150, préférentiellement ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 10.000 et 1 million, plus préférentiellement encore ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 100.000 et 250.000;
- les copolymères poly(vinylydiène fluoro-co-hexafluoropropène), de formule $[(CH_2-CF_2)_x(CF_2-CF(CF_3))_{1-x}]_n$, avec n variant de 1.000 à 4.000, de préférence n varie de 2.000 à 3.000, plus préférentiellement encore n est voisin de 150 et x varie de préférence entre 0,12 et 0,5, préférentiellement ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 10.000 et 1 million, plus préférentiellement encore ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 100.000 et 250.000;
- les poly(tetrafluoroéthylène), de formule chimique $(CF_2-CF_2)_n$, avec n variant de 5 à 20.000, de préférence n variant de 50 à 10.000, préférentiellement ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 500 et 5 millions, plus préférentiellement encore ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 5.000 et 1.000.000, de préférence d'environ 200.000;
- les poly(éthylène-co-propylène-co-5-méthylène-2-norbornène) ou des copolymères éthylène propylène-diène, aussi appelés EPDM, préférentiellement ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 10.000 et 250.000, de préférence compris entre 20.000 et 100.000; et

5 - les poly(méthylmétacrylate) aussi appelés (PMMA), de formule $[(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)/(\text{CO}_2\text{CH}_3)]_n$, avec n variant de préférence entre 100 et 10.000, plus préférentiellement encore n variant de 500 à 5.000, préférentiellement ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 10.000 et 1 million, de préférence ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 50.000 et 500.000; et

10 - les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

15 45. Procédé selon la revendication 44, dans lequel le séparateur est de type polyether copolymère PEO-PPO.

20 46. Procédé selon la revendication 44, dans lequel le séparateur est de type polyether à 3 branches ou de type polymères à 4 branches.

25 47. Procédé selon la revendication 46 dans lequel le séparateur est de préférence de type polymère à 4 branches fabriqué par la société DKS Japon et commercialisé sous la marque ELEXCEL® ERM1.

30 48. Système électrochimique susceptible d'être obtenue par un procédé comprenant au moins une étape de procédé telle que définie dans l'une quelconque des revendications 39 à 47.

49. Système électrochimique comprenant au moins une électrode obtenue par mise en œuvre d'un procédé selon l'une quelconque des revendication 1 à 32 ou telle que définie dans l'une quelconque des revendications 33 à 38, un séparateur de type électrolyte gel, solide ou liquide.

50. Système électrochimique selon la revendication 48 ou 49, comprenant un électrolyte gel.

51. Système selon la revendication 50 de type batterie toute liquide, dans lequel l'électrolyte comporte au moins un sel et au moins un solvant.

52. Système selon la revendication 51, dans lequel la concentration molaire en sel, dans l'électrolyte, est inférieure ou égale à 1 et la concentration molaire en solvant est supérieure ou égale à 1.

53. Système selon la revendication 51 ou 52, dans lequel le sel est de préférence un sel de la famille des imides, de type LiPF₆, LiBF₄, LiBOB, LiTFSI ou LiFSI ou le mélange d'au moins deux de ces derniers, tels que les mélanges de LiBOB et de LiFSI.

5 54. Système selon l'une quelconque des revendication 51 à 53, dans lequel les solvants retenus ont un point d'ébullition élevé.

55. Système selon la revendication 54, dans lequel le solvant à un point d'ébullition supérieur à 100 °Celsius.

10 56. Système selon la revendication 55, dans lequel le solvant est de type γ BL, TESA, ou TESA modifié, ou leur mélanges.

57. Système selon l'une quelconque des revendications 51 à 55, dans lequel les solvants EC et PC sont utilisés pour la formation du film de passivation dans le cas des anodes à base de carbone, et le solvant PC pour les applications à basse température.

15 58. Système selon la revendication 57, dans lequel l'électrolyte pour la batterie tout gel est obtenue à partir d'un précurseur composé de a) un polymère + b) une électrolyte liquide.

20 59. Système selon la revendication 58, dans lequel la teneur en a) varie de 1 à 99 %, de préférence cette teneur varie de 5 à 25 %; et la teneur en b) varie de 1 à 99 %, de préférence cette teneur varie de 75 à 95 % et les teneurs a et b vérifient la relation (a) + (b) = 100 %, les % étant exprimés en poids.

25 60. Système selon la revendication 59, dans lequel, un thermo-initiateur est ajouté dans des quantités qui sont proportionnelles au poids total a) + b) soit de préférence à des teneurs comprises 100 et 5.000 ppms, de préférence à des teneurs comprises entre 500 et 1.000 ppm.

30 61. Système selon la revendication 60, dans lequel la composition du précurseur est d'environ 5 % d'un polyether à 4 branches de préférence de type ELECEL et environ 95 % de l'électrolyte de composition (1.5 LiTFSI + EC + PC + TESA + γ BL (1 : 1 : 1 : 2)).

62. Système selon la revendication 61 dans lequel, la concentration en sel de lithium est supérieure ou égale à 1 M (1 molaire) pour les gels.
- 5 63. Système selon la revendication 61, dans lequel, la concentration en sel de lithium est inférieure ou égale à 1 M (1 molaire) dans l'électrolyte liquide.
- 10 64. Utilisation d'un polymère soluble dans l'eau, de préférence d'un polymère de type Styrène Butadiène Rubber, plus préférentiellement encore un SBR commercialisé par la société NIPPON ZEON'S BINDER BATTERY GRADE (BM-400B) comme liant dans une solution aqueuse pour préparation d'un film pour le recouvrement d'une partie ou de la totalité d'un support d'électrode.
65. Utilisation selon la revendication 64, sans aucune formation de HF.
- 15 66. Utilisation selon la revendication 65, dans laquelle la formation de HF est évitée par l'utilisation d'un sel d'imide.
- 20 67. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 64 à 66, dans laquelle la préparation du film se fait par réticulation de la solution polymérique recouvrant l'électrode par radiation thermique après que l'électrode ait été placée dans la batterie, la batterie recouverte et scellée.
- 25 68. Utilisation selon la revendication 67, dans laquelle la réticulation de la solution polymérique est réalisée de préférence par Infra Rouge.
69. Utilisation selon la revendication 67 ou 68, dans laquelle la température de polymérisation se situe entre 40 et 80°Celsius.
- 30 70. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 64 à 69, dans laquelle le temps de réticulation du polymère se situe entre 5 minutes et 2 heures.
71. Utilisation selon la revendication 70, dans laquelle la polymérisation est réalisée à environ 80°Celsius et pendant environ 10 minutes.

72. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 64 à 71, dans laquelle la batterie est flexible de type métal plastique multicouches.

5 73. Utilisation selon la revendication 72, pour la réduction du poids et des coûts de fabrication du fait qu'il n'y a plus de nécessité d'avoir une couche de protection contre HF est éliminée dans le procédé.

10 74. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 64 à 73, dans la préparation de super condensateurs de préférence dans la préparation des supercondensateurs de type hybride.

75. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 64 à 73, dans laquelle le support de cathode est de type aluminium de préférence de type métal étiré EXMET®.

15 76. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 64 à 73, dans laquelle le support de l'anode est de type cuivre plein, de préférence EXMET® ou métalplastic conducteur lorsque le voltage moyen est inférieur ou égal à 1,6 Volts et le support de la cathode est en aluminium plein, de préférence EXMET® ou métalplastic conducteur lorsque le voltage moyen est supérieur à 1,6 Volts.

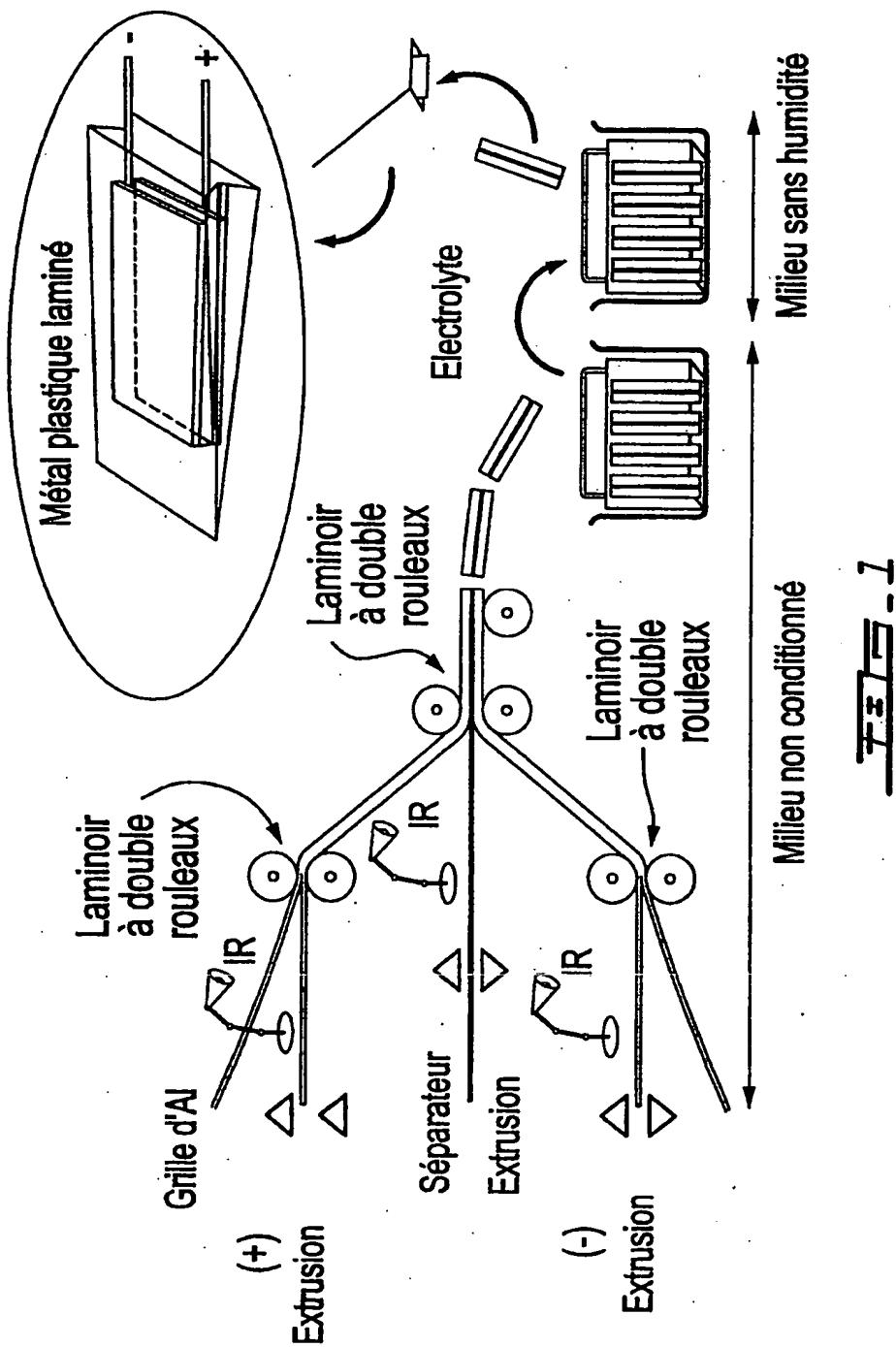
20 77. Procédé de préparation d'un séparateur électrochimique recouvert au moins partiellement par un film de type polymère, de préférence de type SBR soluble dans l'eau.

25 78. Procédé de préparation d'un séparateur électrochimique conforme aux procédés de préparation d'électrodes définis dans l'une quelconque revendications 1 à 32, à la différence que la solution aqueuse polymérique utilisée ne contient pas de matériaux actifs ni de carbone, ou de très faible quantités de ces derniers.

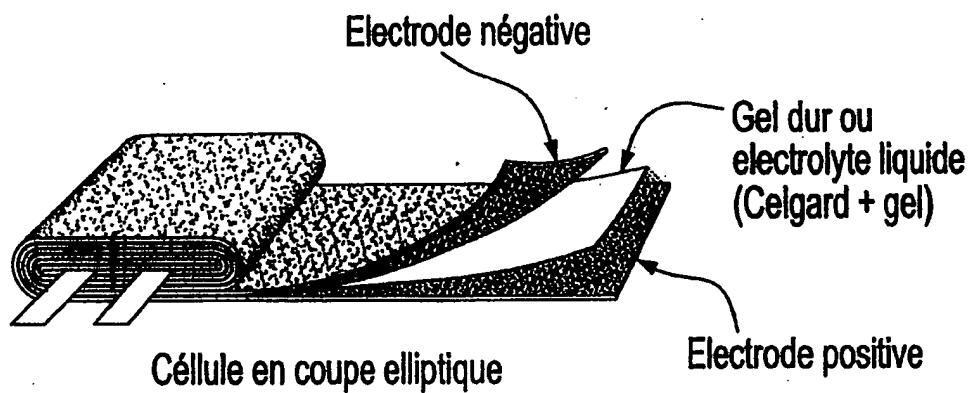
30 79. Système électrochimique comportant au moins trois éléments constitutifs à savoir au moins une anode, au moins une cathode et au moins un séparateur et dans lequel au moins deux, et de préférence au moins trois des éléments constitutifs du système ont été préparés par mise en œuvre d'un des procédés selon l'une quelconque des revendications 1 à 32 et/ou par mise en œuvre d'un procédé selon la revendication 77 ou 78.

80. Système électrochimique selon la revendication 79 dans lequel les éléments constitutifs ont été préparés sans utilisation de solvants organiques.

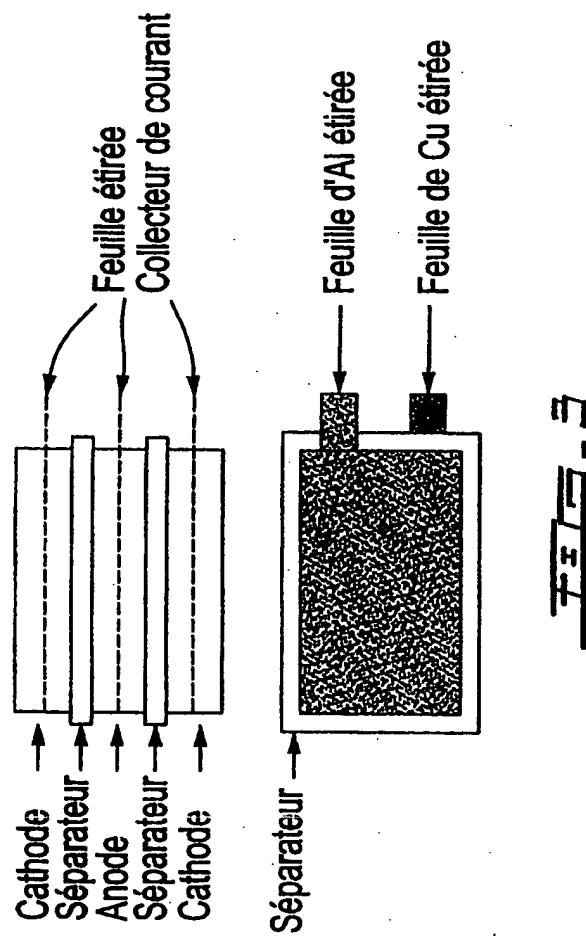
1 / 5



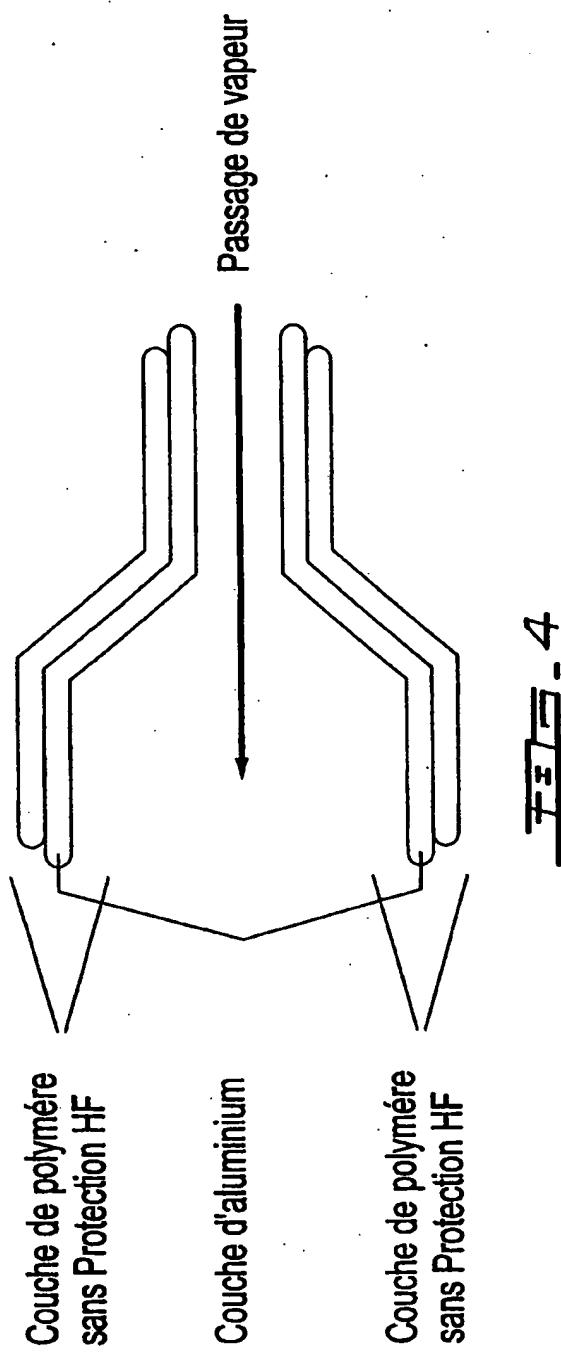
2/5



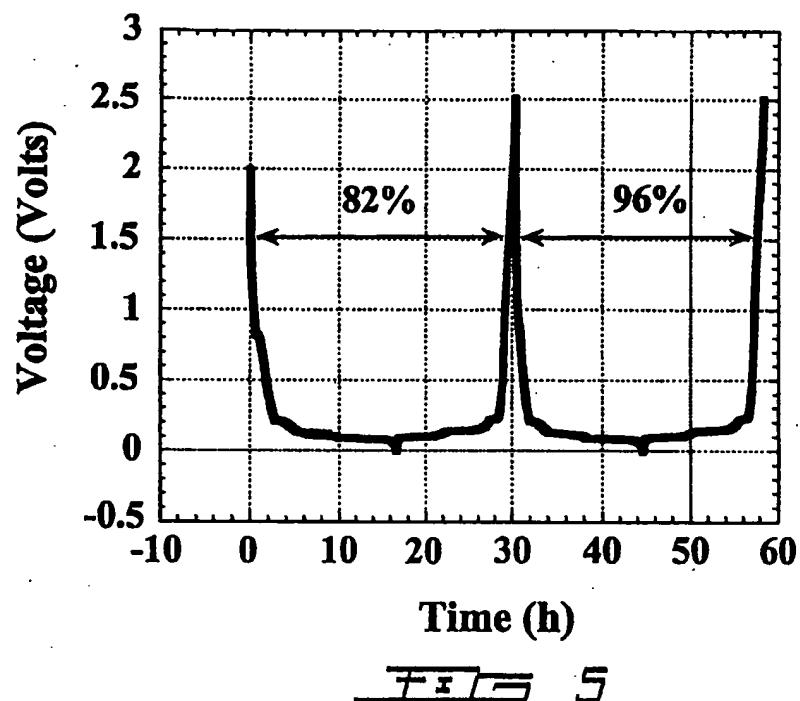
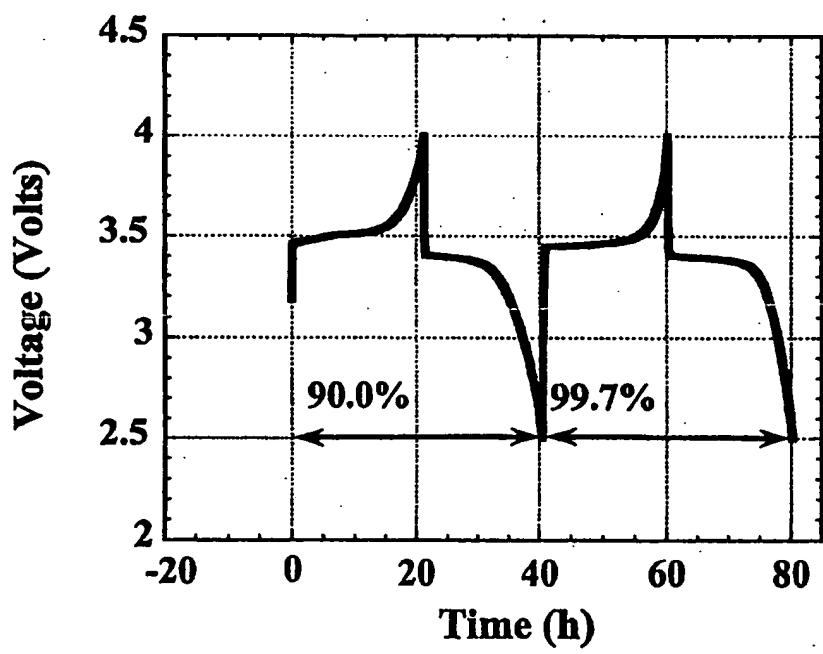
3/5



4/5



5/5

Fig - 5Fig - 6